

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-304719

(43)Date of publication of application : 08. 12. 1989

(51)Int. Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : 63-134305

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
ELNA CO LTD

(22)Date of filing : 02. 06. 1988

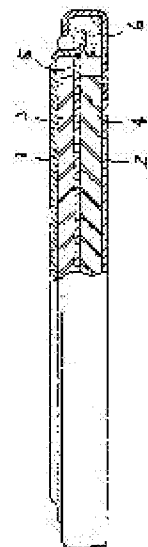
(72)Inventor : MORIMOTO TAKESHI
HIRATSUKA KAZUYA
SANADA YASUHIRO
ARIGA HIROSHI

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce internal resistance by increasing the property of keeping an electrolytic solution by employing a separator mainly comprising glass fibers with their average diameter of $1\mu\text{m}$ or less and with the degree of porosity of 75% or more.

CONSTITUTION: An electric double layer capacitor is formed by interposing a separator 5 and an electrolytic solution between a pair of polarized electrodes comprises glass fibers with their average diameter of $1\mu\text{m}$ or less and with porosity of 75% or more. For the glass fibers, there is generally available borosilicate glass and further nonalkali borosilicate glass and high silica glass and the like. Hereby, an electric double layer capacitor satisfactorily reduced in internal resistance can be yielded.



⑫ 公開特許公報(A) 平1-304719

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 G 9/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

⑭ 公開 平成1年(1989)12月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 昭63-134305

⑰ 出 願 昭63(1988)6月2日

⑱ 発 明 者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25
 ⑱ 発 明 者 平 塚 和 也 神奈川県横浜市泉区弥生台72-7
 ⑱ 発 明 者 真 田 恭 宏 神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404
 ⑱ 発 明 者 有 賀 広 志 神奈川県横浜市神奈川区片倉1-17-14
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑲ 出 願 人 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 一対の分極性電極間にセバレータと電解液とを介在し構成される電気二重層コンデンサにおいて、前記セバレータがガラス繊維を主体とし、その平均繊維径が1μ以下であり、且多孔度が75%以上であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気二重層コンデンサ、特に内部抵抗を低減せしめた前記コンデンサに係るものである。

〔従来技術〕

一般に電気二重層コンデンサの構造は第1図に示す如く、一対の金属ケース1、2の内面に夫々分極性電極3、4を配し、両者の間にセバ

レータ5を介し、パッキング6により気密に封ロしたコイン型セルである。分極性電極は大容量を実現する為に、高比表面積を持つ活性炭とカーボンブラック、若干のバインダーから構成されている。又、分極性電極及びセバレータは多孔性でこれらの空隙にはイオン伝導性の電解液が充填されている。

セバレータの役目は、分極性電極同志を電子的に絶縁することと、充放電に伴う電解液中イオンの移動を円滑に行なわしめることにある。

この為、セバレータが具備すべき特性としては、充分な電子的絶縁性と共に、多孔度が高く、電解液を内包する能力、即ち保液性が高いことが挙げられる。又、多孔度が大きく保液性に優れたセバレータはイオン伝導性が高く、セルの内部抵抗が低いと云う利点の他に、長期間、特に高温下で使用される場合の電解液の飛散に対し、セバレータ中の電解液量が多い為にドライアップによる内部抵抗の上昇を抑制出来

る利点を有する。そのセバレータに要求される特性としては、機械的強度に優れていること、耐熱性が高いこと及び電解液に対する濡れ性に優れていることが挙げられる。

従来、かかるセバレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成繊維から成る不織布、マニラ紙、クラフト紙等の天然紙或はポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン等を延伸処理した微孔性フィルム等が用いられていた。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながらこれらセバレータを構成する繊維の径は何れも10 μ より大きい為多孔度が低く、又電解液に対する濡れ性が悪い為コンデンサの内部抵抗が高い欠点を有すると共に、高温使用時の内部抵抗上昇が大きい欠点を有している。更に天然紙を用いた場合には、電解液中への不純物の溶出量が多く、高電圧印加時にコンデンサの性能を劣化させる欠点を有してい

[課題を解決するための手段]

本発明者はこれら従来法が有する諸欠点を排除し、特に内部抵抗を十分低減せしめた電気二重層コンデンサを得ることを目的として種々研究、検討した結果、特定物性を持たせたガラス繊維を主体とするセバレータを用いることにより前記目的を達成し得ることを見出した。

かくして本発明は、一対の分極性電極間にセバレータと電解液とを介在し構成される電気二重層コンデンサにおいて、前記セバレータがガラス繊維を主体とし、その平均繊維径が1 μ 以下であり、且多孔度が75%以上であることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するにある。

本発明において用いられる多孔度とは次の様に測定され、定義される。

先づ乾燥状態にあるセバレータ材料を所望するセバレータの大きさに切り出し、その見掛け体積(V_0)を測定する。即ち、切り出したセバレータの厚さ(t)を測定反力 200g、接触端

る。

又、微孔性フィルムにあっては、セバレータの厚さを数十 μ 迄薄く出来る為、内部抵抗を低くし得る点では優れているものの、電解液に対する濡れ性及び保液性において極端に性能が劣る欠点を有している。

他方、この様な問題点を解決する手段として、特公昭61-29134号公報に開示ある様に、合成繊維又は天然繊維に数 μ オーダーのガラス繊維を10~30%混抄した多孔紙をセバレータとして用いることが提案されている。しかしながら、このセバレータを用いると、耐電圧が2V程度の低電圧での使用に対しては漏れ電流が低下する利点があるものの、セルの内部抵抗は従来のガラス繊維を含まないセバレータ紙と同程度である為、大電流での充放電特性に劣り、更に耐電圧2.8V程度の高電圧での使用、特に高温下の使用時に内部抵抗の上昇が大きくなる欠点を有している。

子直径10 ϕ のダイヤル式シックネスゲージを用い、異なる5点を測定し、その平均値をとる。そして物指しにより幅(W)と長さ(L)を測定し、 $V_0 = W \times L \times t$ (cm^3)として求める。

次にメスシリンダーに前記切り出したセバレータが十分浸漬するに足る量の炭酸プロピレンを採り、その液量(V_1)を測定しておく、次いでこのメスシリンダー内に先のセバレータを浸漬し、真空にし、炭酸プロピレンをセバレータに十分含浸せしめ、その後セバレータを浸漬せしめたままメスシリンダーの液量(V_2)を測定する。

かくして多孔度は次の様に計算される。

$$\text{多孔度}(\%) = \frac{[V_2 - (V_1 - V_0)]}{V_0} \times 100$$

本発明に用いられるセバレータはガラス繊維が主体であり、これが100%のものも用い得るが、通常抄紙法によって成形する為、若干のバインダーが含まれる。かかるバインダーとして

は、電解液に対し耐溶剤性、濡れ性及び所定の機械的強度等により選択されるが、通常ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の粉末若しくは繊維状物を添加し、これらを加熱融解せしめてガラス繊維同志を結合するか、これら樹脂を適当な溶剤に溶解せしめてガラス繊維に塗布等し、溶液を飛散せしめてガラス繊維同志を結合せしめることが出来る。

この場合、これら樹脂の使用量はその種類や用い方等により厳密には決定されるが、一般には20重量%以下、好ましくは10重量%以下を採用するのが電解液の保液性及び濡れ性を確保する上で望ましい。

用いられるガラス繊維の種類としては、硼珪酸ガラスが一般的であるが、その他無アルカリ硼珪酸ガラス、高シリカガラス等も用い得る。

ガラス繊維の平均繊維径は1 μ 以下を採用することが必要である。

チルホスホニウム・テトラフルオロボレイト $[(C_2H_5)_4P \cdot BF_4]$ を含む炭酸プロピレン溶液をセパレータ5及び分極性電極1、2中に十分含浸後、ポリプロピレン製バックイング6によりかきめ封ロし、直径18.4mm、厚さ2mmのコイン形セルを作成した。

これらセルの初期内部抵抗、放電容量を測定後、70℃中において2.8 Vの電圧を1000時間印加し、再び内部抵抗、放電容量を測定し、放電容量については初期に対する変化率で各セルの性能を比較した結果を第1表に示した。

又、比較例として各実施例と同様の試験及び評価を特公開61-29134号公報に示されたセパレータについて実施し、その結果を第1表に示した。

繊維径が1 μ を超える場合には、多孔度を75%以上にせしめることが困難であるので不適当である。

平均繊維径は0.2～1 μ 、好ましくは0.8 μ 以下、更に好ましくは0.6 μ 以下を採用するのが適当である。

かくして本発明に用いられるセパレータは多孔度が75%以上、好ましくは85%以上を採用することにより、電解液の保液性を高め、又内部抵抗を効果的に低下せしめることが可能となる。

[実施例]

実施例1～7及び比較例1～6

第1図に比表面積1700 m^2/g のやしがら系高純度活性炭80重量%とカーボンブラック10重量%とポリテトラフルオロエチレン10重量%とから成る分極性電極1、2をステンレス製金属3、4に夫々黒鉛系導電性接着剤により接着し、乾燥後第1表に示す種々のセパレータ5を介し、電解液として0.5モル/lのテトラエ

第 1 表

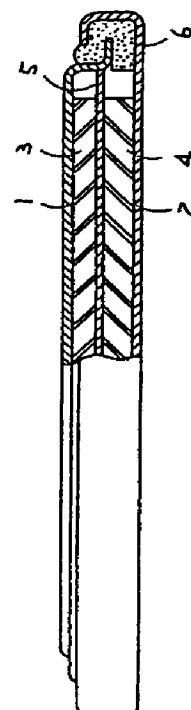
		セ バ レ ー タ 特 性						ゴ ン デ ン サ 特 性			
		ガラス繊維		バインダまたは混合繊維		空孔率 (%)	厚 さ (μ)	初 期		70℃, 2.8 V, 1000hr印加後	
		繊維径 (μ)	重量%	種 類	重量%			内 部 抵 抗 (Ω)	容 量 (F)	内 部 抵 抗 (Ω)	容 量 変 化 率 (%)
実 施 例	1	1.0	90	ポリアクリロニトリル樹脂	10	77	150	2.2	2.18	4.2	-15.3
	2	0.8	90	〃	10	80	150	2.1	2.18	4.1	-13.3
	3	0.6	90	〃	10	85	150	2.0	2.19	3.8	-12.7
	4	0.3	90	〃	8	87	150	1.9	2.20	3.2	-12.7
	5	0.6	85	ポリエチレン粉末	15	75	120	2.4	2.15	4.7	-14.3
	6	0.6	85	ポリプロピレン繊維	15	87	120	2.5	2.14	4.9	-15.1
	7	0.6	85	ポリエステル繊維	15	88	130	2.8	2.14	5.1	-14.1
比 較 例	1	5.0	90	ポリアクリロニトリル樹脂	10	70	150	4.1	2.13	14.5	-29.3
	2	3.0	90	〃	10	73	150	3.8	2.13	14.0	-28.4
	3	3.0	50	ポリプロピレン繊維	50	69	120	4.9	2.15	17.2	-31.2
	4	3.0	30	〃	70	65	120	5.7	2.16	27.2	-34.3
	5	3.0	20	ポリエステル繊維	80	67	140	5.8	2.12	26.6	-34.7
	6	3.0	20	マニラ麻繊維	80	57	140	6.9	2.13	31.8	-36.9

4. 図面の簡単な説明

第1図は電気二重層コンデンサを説明するための部分断面説明図である。

1, 2 : 分極性電極、3, 4 : 金属性ケース、5 : セバレータ、6 : パッキング。

第 1 図



代理人 母村繁 一郎 名